POWERED BY Dialog

Bactericide contg. iron phthalocyanine and organic peroxide - providing effective low temp. sterilisation at low dose, e.g. against Staphylococcus aureus

Patent Assignee: NIPPON OILS & FATS CO LTD

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 6321711	Α	19941122	JP 93130126	Α	19930507	199506	В

Priority Applications (Number Kind Date): JP 93130126 A (19930507)

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing I	Votes
JP 6321711	Α		10	A01N-043/90		

Abstract:

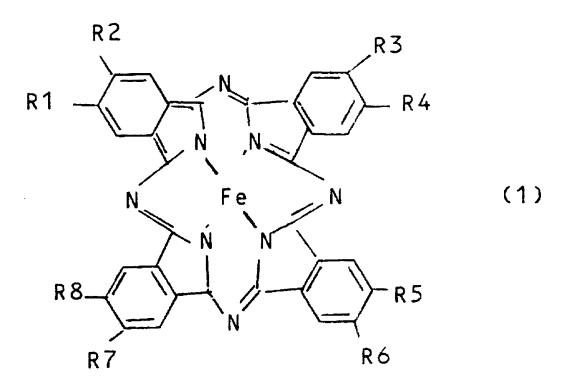
JP 6321711 A

Bactericidal agent, comprises an iron phthalocyanine of formula (1) (one or more of R1-R8 are carboxyl groups and the others are hydrogen atoms) and an organic peroxide.

USE/ADVANTAGE - Effective sterilisation can be carried out under a low temp. using a much lower dose than that of conventional agents.

In an example, 95.6 micro-g/ml of phthalocyanine iron beta carboxylic acid (equivalent to 100 microM iron) and t-butyl hydroperoxide PBS suspension were used in a sterilisation test using Staphylococcus aureus.

Dwg.0/0



Derwent World Patents Index © 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved. Dialog® File Number 351 Accession Number 10139878

(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-321711

(43)公開日 平成6年(1994)11月22日

(51) Int.Cl.5

識別記号

庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

A 0 1 N 43/90

106

9159-4H

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全 10 頁)

(21)出願番号

特願平5-130126

(71)出願人 000004341

日本油脂株式会社

(22)出願日

平成5年(1993)5月7日

東京都千代田区有楽町1丁目10番1号

(72)発明者 宮島 誠

大分県大分市明野西2-26-1

(72)発明者 伊藤 正彦

福島県福島市渡利字七社宮74-1

(72)発明者 白井 汪芳

長野県小県郡丸子町長瀬2496

(54) 【発明の名称】 殺菌剤および殺菌方法

(57)【要約】

【目的】 低濃度および低温下で有効な殺菌を行なうこ とができる殺菌方法および殺菌剤を提供する。

【構成】 フタロシアニン鉄誘導体と有機過酸化物とか らなる殺菌剤およびフタロシアニン鉄誘導体と有機過酸 化物とを混合することを特徴とする殺菌方法。

【化1】

【請求項1】 一般式(1)

$$R_1$$
 R_2
 R_3
 R_4
 R_5
 R_8
 R_7
 R_8
 R_8
 R_8

(式中、R₁〜R₈のうち1以上がカルボキシル基であり、他は水素原子である)で表わされるフタロシアニン 鉄と有機過酸化物からなる殺菌剤。

【請求項2】 物質に一般式(1)で表わされるフタロシアニン鉄と有機過酸化物とを適用することを特徴とする殺菌方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は殺菌剤および殺菌方法に 関する。

[0002]

【従来の技術】周知の如く、殺菌剤を用いる殺菌とは、 対照物中あるいは対照物に付着して存在する微生物を化 学的に死滅させ、その感染能力を消失させることを意味 する。現在、殺菌剤としてはクレゾール石鹸液等のフェ ノール誘導体、エタノール等のアルコール類、クロール ヘキシジン等のハロゲン化合物、逆性石鹸液等の界面活 性剤、ホルムアルデヒド等のアルデヒド類、あるいは過 酸化水素等の酸化剤などが用いられている。しかし、有 機過酸化物とフタロシアニン鉄とを混合することにより 殺菌効果を発揮させる殺菌剤は知られていない。

【0003】従来、鉄錯体の一種であるヘミンと有機過酸化物とを混合することによって殺菌効果を発揮させる 殺菌方法が公知である。(磁気共鳴と医学, Vol.3, pp. 96-101、(1992):Arch. Biochem. Biophys., Vol.294, p p. 55-63, (1992))

[0004]

【発明が解決しようとする課題】優れた殺菌剤の条件の ひとつに、低濃度での強力な殺菌効果があげられる。し かし、病院等で現在用いられている殺菌剤では、有効濃 度がかなり高い。すなわち、たとえばクレゾール石鹸液・ は3%、エタノールは70%、逆性石鹸液は1~10 %、クロールヘキシジンは0.2~1%、ホルムアルデ ヒドは1~5%、グルタルアルデヒドは0.5~2%、 過酸化水素は1~3.5%といった濃度で用いられてい る。また、病原微生物中には、低温下でも生存可能なも のが多数存在し、輸液等の低温保存における問題となっ ている。このことから、一般に冷蔵に用いられる4℃ か、それ以下でも有効な殺菌剤が望まれている。病院等 で好んで用いられるグルタルアルデヒドは、室温にくら べ低温下では殺菌力が著しく低下する。たとえば0℃で 室温と同等の効果を得るためには、濃度または殺菌時間 を20倍以上にする必要がある。本発明の目的は、低濃 度および低温下で有効な殺菌剤および殺菌方法を提供す ることである。

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明は、一般式 (1) 【0006】

【化2】

$$R_1$$
 R_2
 R_3
 R_4
 R_4
 R_5
 R_7
 R_8
 R_8

【0007】(式中、 $R_1 \sim R_8$ のうち1以上がカルボキシル基であり、他は水素原子である)で表わされるフタロシアニン鉄と有機過酸化物からなる殺菌剤および物質に一般式(1)で表わされるフタロシアニン鉄と有機過酸化物とを適用することを特徴とする殺菌方法である。

【0008】本発明で用いることができるフタロシアニン鉄は、構造の中心に二価鉄を配位し、1以上のカルボキシル基を有するフタロシアニン鉄である。この中で8個のカルボキシル基を有するフタロシアニン鉄が特に望ましい。フタロシアニン鉄錯体は、中性ないしアルカリ性の領域での溶液として用いることが好ましい。フタロシアニン鉄溶液の濃度を調節するための希釈液には、水道水、滅菌水などの水の他、各種緩衝液や生理食塩水等、各種の塩類を含む溶液も使用することができる。

【0009】有機過酸化物としては、例えばメチルエチ ルケトンペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシ ド、3、3、5-トリメチルシクロヘキノサンペルオキ シド、メチルシクロヘキサノンペルオキシド、アセチル アセトンペルオキシド等のケトンペルオキシド等のペル オキシエーテル、 t ーブチルヒドロペルオキシド、クメ ンヒドロペルオキシド、ジーイソプロピルベンゼンヒド ロペルオキシド、p-メンタンヒドロペルオキシド、 2、5-ジメチルヘキサン-2、5-ジヒドロペルオキ シド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロペル オキシド等のヒドロペルオキシド、1.1-ビス(t-ブチルペルオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキ サン、1, 1-ビス(t-ブチルペルオキシ)シクロへ キサン、2, 2-ビス(t-ブチルペルオキシ)オクタ ン、2,2-ビス(t-ブチルペルオキシ)ブタン、ジ -t-ブチルペルオキシド、ジ-t-ブチルクミルペル オキシド、 α , α 'ービス(tーブチルペルオキシイソ プロピル) ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジー (tープチルペルオキシ) ヘキシン-3等のジアルキル

ペルオキシド、ジアセチルペルオキシド、ジイソブチリ ルペルオキシド、ジオクタイルペルオキシド、ジデカノ イルペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、ジー (3, 3, 5-トリメチルヘキサノイル) ペルオキシ ド、コハク酸ペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシ ド、ジー(2、4ージクロロベンゾイル)ペルオキシ ド、ジー (m-トルオイル) ペルオキシド等のジアシル ペルオキシド、ジーイソプロピルペルオキシジカーボネ ート、ジー2-エチルヘキシルペルオキシジカーボネー ト、ジ-n-プロピルペルオキシジカーボネート、ジ-ミリスチルペルオキシジカーボネート、ジー2-エトキ シエチルペルオキシジカーボネート、ジーメトキシイソ プロピルペルオキシジカーボネート、ジ(3-メチルー 3-メトキシブチル)ペルオキシジカーボネート等のペ ルオキシジカーボネート、 n-ブチル-4, 4-ビス (t-ブチルペルオキシ) バレレート、t-ブチルペル オキシアセテート、t ーブチルペルオキシイソブチレー ト、tーブチルペルオキシピバレート、tーブチルペル オキシネオデカノエート、クミルペルオキシネオデカノ エート、tープチルペルオキシー2-エチルヘキサノエ ート、t-ブチルペルオキシ-3,3,5-トリメチル ヘキサノエート、tープチルペルオキシラウレート、t ープチルペルオキシベンゾエート、ジーtーブチルペル オキシイソフタレート、2,5-ジメチルー2,5-ジ (ベンゾイルペルオキシ) ヘキサン、t-ブチルペルオ キシマレエート、t-ブチルペルオキシイソプロピルカ ーボネート等のペルオキシエステル、あるいはアセチル シクロヘキシルスルホニルペルオキシドなどである。

【0010】本発明の殺菌剤および殺菌方法は次の手順で用いることが好ましい。殺菌剤としては、濃度が0.05%以上の有機過酸化物と濃度が10μM以上のフタロシアニン鉄溶液とを、殺菌を行なう物質、場所または器具等に、それぞれの溶液を噴霧、塗布等の方法により

付着させることにより混合して殺菌効果を発現させる。 殺菌方法としては、病原菌に汚染された物品、例えば医療器具、調理器具、食器等の器具、衣服、あるいは室内の部分を濃度が10μM以上のフタロシアニン鉄溶液に浸した後に、有機過酸化物の最終濃度が0.05%以上になるように、有機過酸化物の溶液または懸濁液を添加することにより目的を達する。また逆に予め0.05%以上の有機過酸化物に浸した後にフタロシアニン鉄の最終濃度が10μM以上になるようにフタロシアニン鉄の最終濃度が10μM以上になるようにフタロシアニン鉄の最終で添加しても同様の効果が得られる。さらに、これらの物質、場所または器具等に、それぞれの溶液を噴霧、塗布等の方法により付着させることにより混合しても同様の効果が得られる。

【0011】ここでフタロシアニン鉄濃度が10μMに満たない場合または有機過酸化物濃度が0.05%に満たない場合は、殺菌効果が充分に得られない。またフタロシアニン鉄濃度が100μMを超えても殺菌効果の向上はなく、それぞれそれ以下の濃度で充分に有効である。

[0012]

【発明の効果】本発明の殺菌方法および殺菌剤によれば、従来の殺菌方法および殺菌剤に比べて極めて低濃度かつ低温下で有効な殺菌を行なうことができる。

[0013]

【実施例】試験菌液は次のように調製した。すなわちスタフィロコッカス・アウレウス(黄色ブドウ球菌; Staphylococcus aureus)を普通寒天培地にて一晩培養後、

リン酸緩衝生理食塩水(以下、PBSと略す)中に懸濁 し、菌数が1mlあたり108個になるようにPBSで 菌液を調整した。

【0014】殺菌は次のように行なった。滅菌試験管に PBSを700μl、試験菌液100μl、フタロシア ニン鉄の水溶液を100μl加えた。この液に有機過酸 化物のPBS懸濁液100μlをすばやく加え、10秒間攪拌した後、室温中に30分間静置した。殺菌効果の試験は前記混合物100μlをブレインハートインフュージョン寒天平板培地に塗布した後、37℃で15~24時間培養し、形成されたコロニー数より生菌数を求めた。

【0015】実施例1

フタロシアニン鉄の水溶液として、95.6μg/m!のフタロシアニン鉄8カルボン酸(100μM鉄相当)を、有機過酸化物のPBS懸濁液として、tーブチルヒドロペルオキシドPBS懸濁液を用い、前記の方法に従って実験を行なった。tーブチルヒドロペルオキシドの濃度は0~0.5%(最終濃度)で行なった。結果を表1に示した。0.05%以上のtーブチルヒドロペルオキシドの存在下で生菌数は百万分の1以下に減少した。【0016】また、フタロシアニン鉄の水溶液のかわりに蒸留水を加えた以外は同様に実験を行なった。結果を表1に示した。フタロシアニン鉄を加えないと、生菌数の減少は観察されなかった。

[0017]

【表1】

	フタロシアニン鉄	有機過酸化物	生 菌 数 (m ! ⁻)
	フタロシアニン鉄	t - ブチルヒドロ O	1 × 1 0 ⁶
比	8カルボン酸	ペルオキシド(%) 0.002	1 × 1 0 6
	(100μM鉄)	0.005	1 × 1 0 5
較		0.01	3 × 1 0 3
		0.02	1 × 1 0 ¹
本	フタロシアニン鉄	t - ブチルヒドロ 0.05	< 1 × 1 0 0
発	8 カルボン酸	ペルオキシド(%) 0.1	< 1 × 1 0 0
明	(100μM鉄)	0.2	< 1 × 1 0 0
		0.5	< 1 × 1 0 0
	-	t - プチルヒドロ 0	1 × 1 0 ⁶
		ペルオキシド(%) 0.002	1 × 1 0 6
比		0.005	1 × 1 0 6
		0.01	1 × 1 0 6
		0.02	1 × 1 0 8
		0.05	1 × 1 0 6
較		0.1	1 × 1 0 6
		0.2	1 × 1 0 6
		0.5	1 × 1 0 6

【0018】実施例2

フタロシアニン鉄の水溶液として、フタロシアニン鉄8カルボン酸を濃度が0.2~100μMとなるように加え、また有機過酸化物としてtーブチルヒドロペルオキシドを最終震度が0.1%となるように加え、前記の方法に従って実験を行なった。結果を表2に示した。0.1%のtーブチルヒドロペルオキシドを加えた場合では、フタロシアニン鉄8カルボン酸の濃度に依存した生菌数の減少が確認された。すなわち20μM以上の鉄の濃度に相当するフタロシアニン鉄8カルボン酸の存在下

では、生菌数は百万分の1以下に減少した。——」

【0019】また、フタロシアニン鉄の水溶液として、フタロシアニン鉄8カルボン酸(最終濃度 $0.2\sim10$ 0 μ M)を加え、t-ブチルヒドロペルオキシドの水溶液のかわりに蒸留水を加えて、同様に実験を行なった。結果を表2に示した。t-ブチルヒドロペルオキシド非存在下に生菌数の減少は観察されなかった。

[0020]

【表2】

	フタロシアニン鉄		有機過酸化物	生 菌 数 (m l ⁻)
	フタロシアニン鉄 0)	t - ブチルヒドロ	1 × 1 0 6
比	8カルボン酸 0	. 5	ベルオキシド(0.1%)	1 × 1 0 ⁶
	(μM鉄) 1			1 × 1 0 ⁶
較	2			1 × 1 0 ⁶
	5	; 	_	1 × 1 0 ⁵
本	フタロシアニン鉄 10		t - ブチルヒドロ	1 × 1 0 ²
発	8カルボン酸 20)	ペルオキシド(0.1%)	<1×10
明	(µM鉄) 50	•		<1×10 ⁰
	1 0 0)		< 1 × 1 0 0
	フタロシアニン鉄 0	1	_	1 × 1 0 ⁶
	8カルボン酸 0	. 5		1 × 1 0 6
比	(μM鉄) 1			1 × 1 0 6
	2			1 × 1 0 6
	5			1 × 1 0 ⁶
	1 0	•		1 × 1 0 6
較	2 0	١		1 × 1 0 6
	5 0	:		1 × 1 0 ⁶
	1 0 0			1 × 1 0 ⁶

【0021】 実施例3

フタロシアニン鉄の水溶液として、フタロシアニン鉄8カルボン酸を濃度が0.2~100μMとなるように加え、また有機過酸化物としてtーブチルヒドロペルオキシドを最終濃度が1%となるように加え、前記の方法に従って実験を行なった。結果を表3に示した。1%のtーブチルヒドロペルオキシドを加えた場合では、フタロシアニン鉄8カルボン酸の濃度に依存した生菌数の減少が確認された。すなわち2μM以上のフタロシアニン鉄8カルボン酸の存在下では、生菌数は百万分の1以下に

減少した。

【0022】また、鉄錯体として、ヘミンの水溶液を濃度が0.2~100μMとなるように加え、また有機過酸化物として t ーブチルヒドロペルオキシドを最終濃度が1%となるように加え、前記の方法に従って実験を行なった。結果を表3に示した。1%の t ーブチルヒドロペルオキシドを加えた場合では、ヘミンの濃度を5μM以上とした場合に生菌数が百万分の1以下に減少した。

[0023]

【表3】

	鉄 錯 体		有機過酸化物	生 菌 数 (m l ~)
比比	フタロシアニン鉄	0	t - ブチルヒドロ	1 × 1 0 ⁵
	8 カルボン酸	0.2	ペルオキシド(1%)	1 × 1 0 ⁵
較	(μM鉄)	0.5		1 × 1 0 ⁵
	, F ,	1		1×10 ⁵
本	フタロシアニン鉄	2	t - ブチルヒドロ	< 1 × 1 0 0
	8 カルポン酸	5	ベルオキシド(1 %)	< 1 × 1 0 0
発	(µM鉄)	1 0		< 1 × 1 0 0
	, , , ,	2 0		< 1 × 1 0 0
明明		5 0		< 1 × 1 0 0
	ヘミン	0	t - プチルヒドロ	1 × 1 0 5
	(μM鉄)	0.2	ペルオキシド(1%)	1 × 1 0 ⁵
比比		0.5		1 × 1 0 ⁵
		1		8 × 1 0 ⁴
		2		5 × 1 0 ⁴
		5		< 1 × 1 0 0
較		1 0		< 1 × 1 0 0
		2 0		< 1 × 1 0 0
		5 0		< 1 × 1 0 0
	ヘミン	0	_	1 × 1 0 ⁶
	(# M 鉄)	0.2		1 × 1 0 ⁶
比		0.5		1 × 1 0 ⁶
		1		1 × 1 0 ⁶
		2		1 × 1 0 ⁶
		5		1 × 1 0 ⁶
較		1 0		1 × 1 0 ⁶
		2 0		1 × 1 0 ⁶
		5 0		1 × 1 0 ⁶

【0024】実施例4

フタロシアニン鉄として濃度 1 0 μ Mに相当する量のフタロシアニン鉄 8 カルボン酸を、有機過酸化物として最終濃度 0~1%のメチルエチルケトンペルオキシドをそれぞれ用いて前記の方法に従って実験を行なった。結果を表 4 に示した。メチルエチルケトンペルオキシドの濃度依存的に生菌数の減少が確認され、0.05%以上のメチルエチルケトンペルオキシド存在下で生菌数は百万

分の1以下に減少した。

【0025】また、フタロシアニン鉄の水溶液のかわりに蒸留水を加えた以外は実施例4に準じて実験を行なった。結果を表4に示した。フタロシアニン鉄を加えないと、0.2%未満のメチルエチルケトンペルオキシドでは生菌数の減少は観察されなかった。

[0026]

【表 4】

	フタロシアニン鉄	有機過酸化物	勿	生菌数(ml²)
	フタロシアニン鉄	メチルエチルケトン	0	1 × 1 0 ⁶
比	8カルボン酸	ペルオキシド(%)	0.002	1 × 1 0 ⁸
	(10μM鉄)		0.005	1 × 1 0 ⁶
較			0.01	1 × 1 0 6
			0.02	1 × 1 0 5
本	フタロシアニン鉄	メチルエチルケトン	0.05	< 1 × 1 0 0
発	8カルボン酸	ベルオキシド(%)	0 . 1	< 1 × 1 0 0
			0.2	< 1 × 1 0 0
			0 . 5	< 1 × 1 0
	_	メチルエチルケトン	0	1 × 1 0 ⁶
		ペルオキシド(%)	0.002	1 × 1 0 ⁶
比			0.005	1 × 1 0 6
			0.01	1 × 1 0 6
			0.02	1 × 1 0 ⁶
			0.05	1 × 1 0 6
較			0.1	1 × 1 0 ⁶
			0.2	1 × 1 0 5
			0.5	1 × 1 0 4

【0027】実施例5

フタロシアニン鉄の水溶液として、フタロシアニン鉄8カルボン酸を濃度が0.2~100μMとなるように加え、また有機過酸化物としてメチルエチルケトンペルオキシドを最終濃度が0.1%となるように加え、前記の方法に従って実験を行なった。結果を表5に示した。0.1%のメチルエチルケトンペルオキシドを加えた場合では、フタロシアニン鉄8カルボン酸の濃度に依存した生菌数の減少が確認された。すなわち5μM以上の鉄の濃度に相当するフタロシアニン鉄8カルボン酸の存在

下では、生菌数は百万分の1以下に減少した。

【0028】また、フタロシアニン鉄の水溶液として、フタロシアニン鉄8カルボン酸(最終濃度0.2~100μM)を加え、メチルエチルケトンペルオキシドの水溶液のかわりに蒸留水を加えて、実施例1に準じて実験を行なった。結果を表5に示した。メチルエチルケトンペルオキシド非存在下に生菌数の減少は観察されなかった。

[0029]

【表 5】

	フタロシアニン鉄		有機過酸化物	生菌数(ml-)
	フタロシアニン鉄 0		メチルエチルケトン	1 × 1 0 ⁶
比	8カルボン酸 0.	5	ペルオキシド(0.1%)	1 × 1 0 5
	(μM鉄) 1			1 × 1 0 5
較	2			1 × 1 0 4
	5			1 × 1 0 ⁴
本	フタロシアニン鉄 10		メチルエチルケトン	< 1 × 1 0 0
発	8カルボン酸 20		ペルオキシド(0.1%)	< 1 × 1 0 0
明	(μM鉄) 50			< 1 × 1 0 0
	1 0 0			< 1 × 1 0 0
	フタロシアニン鉄 0		_	1 × 1 0 ⁶
	8カルボン酸 0.	5		1 × 1 0 6
比	(μΜ鉄) 1			1 × 1 0 6
	2			1 × 1 0 ⁶
	5			1 × 1 0 6
	1 0			1 × 1 0 6
較	2 0			1 × 1 0 6
	5 0			1 × 1 0 6
	1 0 0			1 × 1 0 6

【0030】実施例6

フタロシアニン鉄の水溶液として、フタロシアニン鉄8カルボン酸を濃度が100μMとなるように加え、また有機過酸化物としてtーブチルヒドロペルオキシドを最終濃度が0.02~1%となるように加え、0℃中において前記の方法に従って実験を行なった。結果を表6に示した。100μMのフタロシアニン鉄8カルボン酸を加えた場合では、tーブチルヒドロペルオキシドの濃度に依存した生菌数の減少が確認された。すなわち0.05%以上のtーブチルヒドロペルオキシドの存在下で生

菌数の著明な減少が確認され、0.2%以上の t ーブチルヒドロペルオキシドの存在下では生菌数は百万分の1以下に減少した。

【0031】また、市販の殺菌剤として、グルタルアルデヒド(最終濃度0.02~1%)を加え、同様に実験を行なった。結果を表6に示した。生菌数を百万分の1以下に減少させるためには、0.5%以上の濃度が必要であった。

[0032]

【表6】

	フタロシアニン鉄	有機過酸(生 菌 数 (m l ⁻)
比	フタロシアニン 鉄 8カルホ′ン	t - ブチルヒドロ	0	1 × 1 0 ⁶
較	酸(100μΜ鉄)	ベルオキシド(%)	0.02	1 × 1 0 5
本	フタロシアニン鉄	t ープチルヒドロ	0.05	3 × 1 0 3
	8カルボン酸	ベルオキシド(%)	0.1	1 × 1 0 3
発	(100µM鉄)		0.2	< 1 × 1 0 0
			0.5	< 1 × 1 0 0
明			1	< 1 × 1 0 0
		殺 菌剤		
比	グルタルアコ	レデヒド(%)	0	1 × 1 0 ⁶
			0.02	1 × 1 0 ⁶
			0.05	1 × 1 0 5
			0.1	1 × 1 0 ⁵
較			0.1	
較				1 × 1 0 5